

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **09-031105**

(43)Date of publication of application : **04.02.1997**

(51)Int.Cl. **C08B 37/08**

(21)Application number : **07-186867** (71)Applicant : **KITOSAN SHOKUHIN KOGYO  
KK**

(22)Date of filing : **24.07.1995** (72)Inventor : **KAGE TSUGUHEI  
YAMAGUCHI TATSUAKI**

(54) **PRODUCTION OF LOW-MOLECULAR CHITOSAN AND  
CHITOLIGOSACCHARIDE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce low-molecular chitosan and a chitooligosaccharide at efficiency better than that in a conventional method.

SOLUTION: High-molecular chitosan is converted into low-molecular one and a chitooligosaccharide by irradiating a solution of chitosan with ultrasonic waves.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **02.04.1997**

[Date of sending the examiner's decision of rejection] **05.04.2000**

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the low-molecular chitosan and chito-oligosaccharide which are characterized by making it make chito-oligosaccharide generate while carrying out depolymerize of the chitosan which is a macromolecule by irradiating a supersonic wave to the solution of chitosan.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

---

## TECHNICAL FIELD

---

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of manufacturing low-molecular chitosan and chito-oligosaccharide efficiently.

---

## PRIOR ART

---

[0002]

[Description of the Prior Art] An oligosaccharide and low-molecular chitosan could be used for the application extensive as a food additive, drugs, a biochemistry ingredient, etc., and these were conventionally manufactured by hydrolyzing chitosan directly by concentrated hydrochloric acid etc.

[0003] However, since a reaction is a heterogeneous system, decomposition will tend to progress from the edge of a chitosan chain and the great portion of chitosan will be decomposed to a D-glucosamine monosaccharide while the acid of a large quantity is required, to hydrolyze chitosan by concentrated hydrochloric acid, a lot of glucosamines will generate. Therefore, it was difficult to manufacture efficiently an oligosaccharide and low-molecular chitosan with comparatively large polymerization degree. moreover, after treatment, such as decolorization of the hydrolyzate of chitosan and demineralization, and purification have had complicated effectiveness, and are dramatically noneconomic -- etc. -- there was a fault.

---

## TECHNICAL PROBLEM

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, this invention tends to offer the approach that low-molecular chitosan and chito-oligosaccharide can be manufactured more efficiently than before.

## MEANS

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to solve said technical problem, the following technical means are provided in this invention.

[0006] While carrying out depolymerize of the chitosan which is a macromolecule by irradiating a supersonic wave to the solution of chitosan, it was made to make chito-oligosaccharide generate by the low-molecular chitosan of this invention, and the manufacture approach of chito-oligosaccharide.

[0007] There is ultimate polymerization degree in disassembly of the macromolecule by ultrasonic irradiation, and there is the description of not being decomposed in less than [ it ]. Therefore, it hardly generates to a D-glucosamine monosaccharide, and a high-polymer oligosaccharide can be manufactured in comparison compared with the conventional approach.

[0008] Moreover, the acid and alkali of a large quantity are unnecessary and dramatically effective also in the point that after treatment becomes easy.

## EFFECT OF THE INVENTION

[0009]

[Effect of the Invention] This invention is the above configurations and has the following effectiveness.

[0010] Since it hardly generates to a D-glucosamine monosaccharide, the approach that low-molecular chitosan and chito-oligosaccharide can be manufactured more efficiently than before can be offered.

[0011]

[The gestalt of implementation of operation] Hereafter, an operation gestalt explains the configuration of this invention.

[0012] He is trying to shear chitosan mechanically in a solution by ultrasonic irradiation by the low-molecular chitosan of this operation gestalt, and the manufacture approach of chito-oligosaccharide.

[0013] First, refined chitosan 750ml was distributed in 150ml of 0.24% of hydrochloric-acid water solutions. And stirring this chitosan solution as 60 degrees C, the exposure side of a horn was contacted directly and the supersonic wave of 28kHz and 45W was irradiated for about 30 hours.

[0014] The viscosity of a chitosan solution is shown in the graph of the result measured with time at drawing 1 . This graph can be made into the index which shows the situation of depolymerize although it became almost fixed [ solution viscosity ] about 24 hours after. That is, about 24 hours is considered to be the limit of the depolymerize of the chitosan under the conditions of this operation gestalt.

[0015] In addition, the result at the time of irradiating a supersonic wave for about 24 hours is also

shown in drawing 1 , stirring a chitosan solution similarly as 45 degrees C and 30 degrees C.

[0016] After ending the exposure of a supersonic wave, the chitosan solution was neutralized and concentration purification of the solution was further carried out except for the chitosan of an insoluble solution.

[0017] This obtained the low-molecular chitosan or 113mg of chito-oligosaccharide to polymerization degree 3-12. The yield was about 15%.

[0018] That is, since it hardly generates to a D-glucosamine monosaccharide according to the approach of this operation gestalt, there is an advantage more efficiently than before of manufacture for low-molecular chitosan and chito-oligosaccharide.

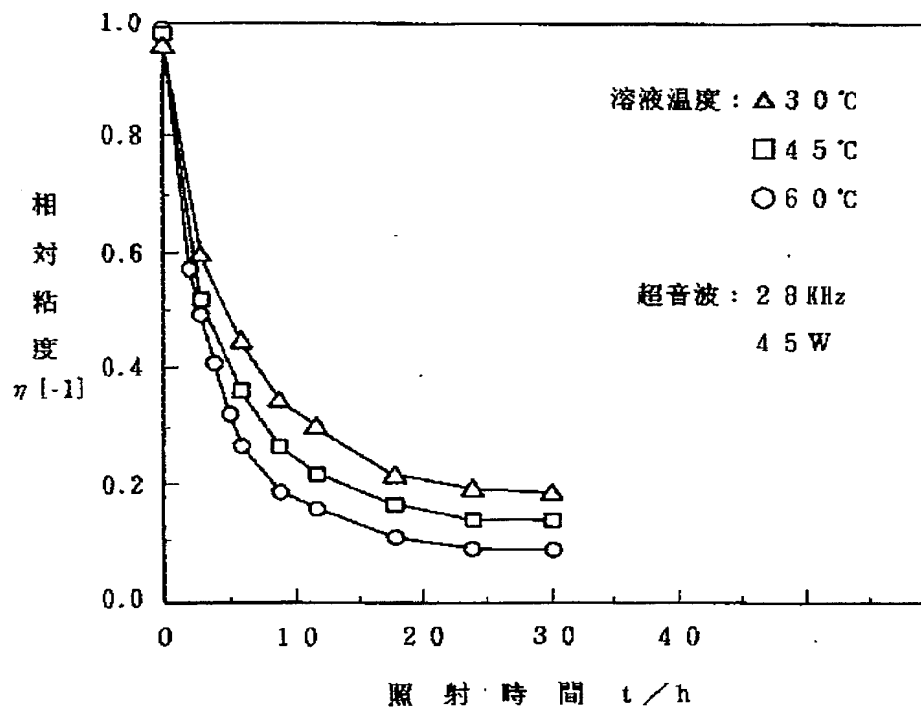
## DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The graph of the result of having measured the viscosity of a chitosan solution with time.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-31105

(43) 公開日 平成9年(1997)2月4日

|                            |      |        |               |        |
|----------------------------|------|--------|---------------|--------|
| (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 序内整理番号 | P I           | 技術表示箇所 |
| C 0 8 B 37/08              |      |        | C 0 8 B 37/08 | A      |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 3 頁)

|           |                 |          |  |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平7-186967     | (71) 出願人 | 395005310<br>キトサン食品工業株式会社<br>大阪府大阪市中央区西心斎橋1丁目9番15号 |
| (22) 出願日  | 平成7年(1995)7月24日 | (72) 発明者 | 泉 世兵<br>千葉県習志野市藤崎4丁目16番23号 ハイ<br>クレスト樟田裕           |
|           |                 | (72) 発明者 | 山口 達明<br>東京都杉並区善福寺3丁目15番6号                         |
|           |                 | (74) 代理人 | 弁理士 辻本 一義  |

(54) 【発明の名称】 低分子キトサン及びキトオリゴ糖の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低分子キトサン及びキトオリゴ糖を従来よりも効率良く製造できる方法を提供しようとするもの。

【解決手段】 キトサンの溶液に超音波を照射することにより、高分子であるキトサンを低分子化すると共にキトオリゴ糖を生成させるようにした。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 キトサンの溶液に超音波を照射することにより、高分子であるキトサンを低分子化すると共にキトオリゴ糖を生成させるようにしたことを特徴とする低分子キトサン及びキトオリゴ糖の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、低分子キトサン及びキトオリゴ糖を効率的に製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】オリゴ糖や低分子キトサンは、食品添加物や医薬品、生化学材料などとして広範な用途に利用することができ、従来これらは、キトサンを濃塩酸などで直接に加水分解することにより製造されていた。

【0003】しかし、キトサンを濃塩酸で加水分解する場合には大量の酸が必要であるとともに、反応が不均一系であるためにキトサン鎖の端から分解が進みやすく、キトサンの大部分がD-グルコサミン単糖まで分解してしまうので、多量のグルコサミンが生成してしまう。したがって、重合度が比較的大きいオリゴ糖及び低分子キトサンを、効率良く製造することは困難であった。また、キトサンの加水分解物の脱色や脱塩などの後処理と精製は、非常に効率が悪く煩雑で非経済的であるなどの欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、この発明は、低分子キトサン及びキトオリゴ糖を従来よりも効率良く製造できる方法を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するためこの発明では次のような技術的手段を講じている。

【0006】この発明の低分子キトサン及びキトオリゴ糖の製造方法では、キトサンの溶液に超音波を照射することにより、高分子であるキトサンを低分子化すると共にキトオリゴ糖を生成させるようにした。

【0007】超音波照射による高分子の分解には極限重合度がありそれ以下には分解されないという特徴がある。そのため、D-グルコサミン単糖まで生成することが殆どなく、従来の方法に比べて比較的に高重合度のオリゴ糖を製造することができる。

【0008】また、大量の酸やアルカリは不要であり、

後処理が簡単になるという点に於いても非常に有効である。

【0009】

【発明の効果】この発明は上述のような構成であり、次の効果を有する。

【0010】D-グルコサミン単糖まで生成することが殆どないので、低分子キトサン及びキトオリゴ糖を従来よりも効率良く製造できる方法を提供することができる。

10 【0011】

【実施の形態の形態】以下、この発明の構成を実施形態により説明する。

【0012】この実施形態の低分子キトサン及びキトオリゴ糖の製造方法では、超音波照射により溶液中でキトサンを機械的に剪断するようにしている。

【0013】まず、精製したキトサン750mlを、0.24%の塩酸水溶液150mlに分散した。そして、このキトサン溶液を60℃として攪拌しながら、ホーンの照射面を直接接触させて28KHz・45Wの超音波を約30時間照射した。

20 【0014】図1に、キトサン溶液の粘度を経時的に測定した結果のグラフに示す。約24時間が経過すると溶液粘度はほぼ一定となったが、このグラフは低分子化の状況を示す指標とすることができる。すなわち、約24時間がこの実施形態の条件下に於けるキトサンの低分子化の限度と考えられる。

【0015】なお、キトサン溶液を45℃、30℃として同様に攪拌しながら超音波を約24時間照射した場合の結果も図1に示す。

30 【0016】超音波の照射を終了した後、キトサン溶液を中和して不溶解のキトサンを除き、さらに溶液を濃縮精製した。

【0017】これにより、重合度3～12までの低分子キトサン或いはキトオリゴ糖113mgを得た。その収率は約15%であった。

【0018】すなわち、この実施形態の方法によるとD-グルコサミン単糖まで生成することが殆どないので、低分子キトサン及びキトオリゴ糖を従来よりも効率良く製造という利点がある。

40 【図面の簡単な説明】

【図1】 キトサン溶液の粘度を経時的に測定した結果のグラフ。

【図1】

